

PTO 06-5525

CY=JA DATE=19910122 KIND=A  
PN=03-013511

MANUFACTURE OF METAL MAGNETIC POWDER  
[Kinzokujiseifun no seizohoho]

Yoshiteru Kageyama, et al.

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE  
Washington, D.C. July 2006

Translated by: FLS, Inc.

PUBLICATION COUNTRY	(19):	JP
DOCUMENT KIND	(12):	A
	(13):	PUBLISHED UNEXAMINED PATENT APPLICATION (Kokai)
PUBLICATION DATE	(43):	19910122 [WITHOUT GRANT]
PUBLICATION DATE	(45):	19910122 [WITH GRANT]
APPLICATION NUMBER	(21):	01-148679
APPLICATION DATE	(22):	19890612
PRIORITY DATE	(32):	
ADDITION TO	(61):	
INTERNATIONAL CLASSIFICATION	(51):	B22F 9/30; B22F 1/02; G11B 5/706; H01F 1/09
DOMESTIC CLASSIFICATION	(52):	
PRIORITY COUNTRY	(33):	
PRIORITY NUMBER	(31):	
PRIORITY DATE	(32):	
INVENTOR	(72):	KAGEYAMA, YOSHITERU; SAWADA, YOSHIAKI; TERAMOTO, MASASHI.
APPLICANT	(71):	MITSUBISHI PETROCHEM CO LTD.
TITLE	(54):	MANUFACTURE OF METAL MAGNETIC POWDER
FOREIGN TITLE	[54A]:	Kinzokujiseifun no seizohoho

## Specifications

### 1. Name of this Invention

MANUFACTURE OF METAL MAGNETIC POWDER

### 2. Claim(s)

Manufacture of metal magnetic powder comprising a step for executing gas phase thermal decomposition to transition metal carbonyl compound diluted with dilution gas consisting of hydrogen, carbon monoxide, inert gas, or a mixture of these to generate the metal magnetic powder and a step for bringing the generated magnetic powder into contact with oxygen or oxygen diluted with inert gas at the temperature of 60°C or higher to form an oxide film on the surface of said generated magnetic powder.

### 3. Detailed Explanation of this Invention

[Technological Field]

This invention pertains to a manufacturing method of metal magnetic powder and is particularly associated with the simple and economical manufacturing method of metal magnetic powder having strong resistance against magnetic deterioration, high ignition point, and excellent oxidizing resistance.

[Conventional Technology]

In recent years, ferromagnetic metallic powder mainly consisting of iron has been researched as a magnetic material for magnetic recording medium and utilized. Compared with the conventional iron oxide type magnetic material, this ferromagnetic metallic powder

provides stronger coercive force and higher saturation magnetization quantity, thereby being able to provide high density recording. However, it has weak oxidizing resistance which is the greatest drawback of this material.

The ferromagnetic metallic powder used for magnetic recording medium has a large relative area and is highly chemically active. Therefore, when taken out in the air, the powder generates heat and ignition caused by the rapid oxidization reaction.

Hence, to stabilizing the ferromagnetic metallic powder, a method of forming an oxide film on the metallic powder surface was developed. Some practical techniques are a method which immerses metallic powder in an organic solvent and forms an oxide film in the solution by sending inert gas containing oxygen (Pat. No. 52-85054) and a method which brings the powder into contact with inert gas containing oxygen in a gas phase to create an oxide film (Pat No. 48-79153).

Furthermore, the developers of this invention previously disclosed a method of producing ferromagnetic powder by diluting a transition metal carbonyl compound in inert gas to execute gas phase thermal decomposition (Pat. No. 63-270405), thus having attempted to stabilize the ferromagnetic powder by the abovementioned gradual oxidation method.

However, since these gradual oxidation methods execute the oxidation reaction in the magnetically strongly coagulated state,

dispersion of oxygen to the metallic grain surface layer is insufficient to cause uneven oxidation reaction. Thereby, insufficient reaction for forming an oxide film results in deterioration of powder with the passage of time when used under the practical conditions.

[Summary of this Invention]

(Summary)

Considering the abovementioned conditions, the developers of this invention investigated a method for producing metal magnetic powder having improved oxidation resistance and discovered the following method.

That is, this invention provides a production method of metal magnetic powder comprising a step for executing gas phase thermal decomposition to transition metal carbonyl compound diluted with dilution gas consisting of hydrogen, carbon monoxide, inert gas, or a mixture of these to generate the metal magnetic powder and a step for bringing the generated magnetic powder into contact with oxygen or oxygen diluted with inert gas at the temperature of 60°C or higher to form oxide film on the surface of said generated magnetic powder.

(Effectiveness)

The method based on this invention can uniformly generate an oxide film on metal magnetic powder, easily providing stable metal magnetic powder which is small in its magnetic characteristic change

(change in the saturation magnetization) and has a high ignition point without requiring a complex operation.

The method based on this invention executes the reaction of creating an oxide film on metallic magnetic powder immediately after creating metallic powder while the powder is dispersed in the dilution gas. Therefore, compared with the case in which an oxide film is created while captured metal magnetic powder is still coagulated, oxygen can be more uniformly dispersed into a metallic particle layer, subsequently allowing the formation of a uniform oxide film. As a result, extremely stable metal magnetic powder can be obtained.

Furthermore, since the method based on this invention forms an oxide film for the metal magnetic powder while metallic powder is transferred, a special reaction vessel is not required for gradual oxidization. Moreover, as the dilution gas used in the gas phase thermal decomposition can be reused, a less amount of dilution gas is needed, thereby allowing more economical operation.

#### [Practical explanation of this invention]

##### (Creation of metal magnetic powder)

The metal magnetic powder on which an oxide film is created can be produced according to the methods disclosed by the developers of this invention (e.g., Pat. No. 63-270405, 63-270406, 64-83605, 63-221952, 63-284760, etc.)

An example of practical method is that a transition metal carbonyl compound is diluted with dilution gas consisting of

hydrogen, carbon monoxide, inert gas, or a mixture of these to prepare a gas mixture arranged to its concentration to 3 volume % or less and placed in a reaction system to which at least 100 Gauss of magnetic field is impressed, at 300°C or higher for 5 seconds or less to execute gas phase thermal decomposition reaction.

The metal magnetic powder obtained in this manner consists of needle-like ultra fine grains (e.g., long axis diameter = 0.5  $\mu$  or less; short axis diameter = 0.05  $\mu$  or less; relative area = 30 m<sup>3</sup>/g or greater).

Fig. 1 is a diagram illustrating an example of the device used to perform this invention.

In the figure, the high temperature dilution gas is guided through a guiding pipe 1, and a mixed gas of the low temperature transition metal carbonyl compound and the dilution gas is introduced through a guiding pipe 5. Thus, these gases are brought into contact at the position at an outlet 6 of a nozzle impressing magnetic field, subsequently allowing the heat of 300°C or higher, preferably 400 - 800°C needed for decomposition of metallic carbonyl to be supplied instantly by the high temperature side dilution gas.

At this time, in order to prevent clogging by the decomposition reaction of low temperature metallic carbonyl in the guiding pipe 5, low temperature dilution gas is guided through a guiding pipe 11 for protection.

The mixed gas introduced through the guiding pipe 5 is obtained by mixing the metallic carbonyl compound (guided through the guiding pipe 2) and dilution gas (guided through the guiding pipe 3) in a mixing chamber 4, providing a gas containing a metallic carbonyl compound of specific concentration. The concentration of transition metallic carbonyl compound in the mixed gas guided through this guiding pipe 5 is 0.1 - 30 volume %, preferably 0.5 - 25 volume %. If this concentration is too high, the diameter of the obtained metallic grain grows greatly. Therefore, the magnetic ultra fine powder having high coercive force, which is the object of this invention, cannot be obtained. On the other hand, excessively high concentration results in reduced productivity.

The mixed gas guided through this guiding pipe 5 should be below 200°C, preferably 180 - 30°C. The guiding amount should be 30 volume %, preferably 3 - 20 volume % to the total supply quantity through the guiding pipe 1, guiding pipe, and guiding pipe 11. If the guiding amount is too small, the productivity worsens. On the other hand, an excessive amount results in failure to provide sufficient reaction heat, thereby lowering the reaction speed to cause greatly grown metallic grains. As a result, ultra fine grains cannot be obtained. Furthermore, if this mixed gas temperature is too high, desired ultra fine grains cannot be obtained.

Furthermore, the high temperature dilution gas guided through the guiding pipe 1 should be 400°C or higher, preferably 450°C or



higher (upper limit is about 1000°C). The guiding amount to the total supply amount through the guiding pipe 1, guiding pipe, and guiding pipe 11 is 96 - 55 volume %, preferably 92 - 70 volume %. If this gas temperature is too low, or the guiding amount is too small, sufficient reaction heat is unobtainable. As a result, the reaction speed is reduced drastically, also lowering the nuclear generation amount while forming metallic grains. Hence, the granular diameter grows significantly, thereby subsequently failing in obtaining ultra fine grains which are the object substances of this invention.

Moreover, the low temperature dilution gas guided through the guide pipe 11 is 200°C or below, preferably 100°C or below. The ratio of guiding amount to the total supply quantity should be 3 - 15 volume %, preferably 5 - 10 volume %. If this introducing gas amount is too small, it is not possible to prevent the clogging of the pipe guiding the raw material metallic carbonyl compound caused by the decomposition reaction or adhesion of the compound at the tip of the pipe. As a result, the stable operation cannot be maintained for a long period. On the other hand, if the amount is too large, the reaction temperature cannot be maintained sufficiently, thereby failing to provide the object of ultra fine grains.

The gas contacted and mixed at the position of the nozzle opening 6 remains in the reaction pipe 7 for 5 seconds or less, preferably 2 seconds or less for the gas phase decomposition reaction.

To impress a magnetic field to the reaction system, a device 8 containing any of the permanent magnet, electromagnetic stone, solenoid coil, etc. can be used. The impressing magnetic field is 300 Gauss or higher, preferably 400 - 1500 Gauss. By impressing a magnetic field, the needle-like characteristic of the creating metallic ultra fine grains can be controlled for increasing the coercive force.

#### <Formation of oxide film>

To create an oxide film of metallic magnetic powder, after the metallic magnetic powder created by the abovementioned thermal decomposition is guided to the oxide film forming reaction pipe 10 through the pipe 9, the powder is instantly brought into contact with the oxygen or oxygen diluted with inert gas introduced from an introducing pipe 12. As the inert gas, nitrogen, helium, argon, etc., may be normally used, where inexpensive nitrogen is preferred. The metal magnetic powder guided into the reaction pipe 10 is in the condition of sufficiently diluted in the gas. Therefore, unlike the magnetic powder captured in the collector, the grains are not strongly coagulated. Thus, as oxygen can be sufficiently dispersed to the metallic granular surface, a stable oxide film can be created under the conditions of relatively high temperature and short time.

The reaction temperature in the reaction pipe 10 should be 60°C or higher, preferably 80 - 300°C. The stay time is 1 second or longer, preferably 10 - 100 seconds. Moreover, as for the amount of

guided oxygen or oxygen diluted with inert gas, the concentration of the oxygen diluted with the dilution gas supplied through the pipe 9 and the inert gas provided through the oxygen guiding pipe 12 in the reaction vessel 10 is 0.01% - 5%, preferably 0.05% - 2%.

If the reaction temperature is 60°C or below, the oxidization speed is too slow to form a desired oxide film. On the other hand, the temperature exceeding 300°C rapidly accelerates the oxidation reaction to make it difficult to control the process, subsequently resulting in uneven oxide films providing undesirable quality. Also, if the stay time in the reaction vessel exceeds 100 seconds, the volume of the reaction vessel becomes too large, and therefore uneconomical. On the other hand, the duration of 1 second or less is insufficient for forming an oxide film.

The metallic powder on which an oxide film is formed is sent to a collection chamber 13 and collected. Once collected, the powder may be gradually oxidized using the conventional method so as to allow complete formation of the oxide film.

#### Operational example 1

With the reaction device shown in Fig. 1, a 600 Gauss magnetic field is impressed to a reaction pipe 7 (inner diameter = 27 mm; length = 1 m) to conduct the gas phase thermal decomposition reaction of  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  under the reaction conditions (a) - (e) described below for creating ultra fine iron grains. Then, an oxide film was created in the reaction pipe 10 (inner diameter = 102 mm; length = 2 m) under

the conditions of (f) - (h). The obtained metallic powder was collected in the collection part 13 and held in the oxygen concentration described in (f) at 60°C for 4 hours. Then, the powder was taken out outside in the air.

(a) Amount of nitrogen introduced from the pipe path 1:

Nitrogen: 500°C; 85 volume % of the total supply amount

(b) Amount of mixed gas introduced from the pipe path 5

Nitrogen: 60°C; 8.5 volume % of the total supply amount

Fe(CO)<sub>5</sub>: 60°C; 1.5 volume % of the total supply amount

(c) Amount of dilution gas introduced from the pipe path 11:

Nitrogen: 60°C; 5 volume % of the total supply amount

(d) Stay time: 0.1 second

(e) Average temperature of the reaction pipe (7): 495°C

(f) Amount of nitrogen and oxygen introduced from the pipe path 12:

Nitrogen: 60°C; 4 volume % of the total supply amount

Oxygen: 60°C; 1 volume % of the total supply amount

(g) Stay time: 3.2 seconds

(h) Average temperature of reaction pipe 10: 180°C

When observed with a permeation electron microscope picture, the obtained magnetic powder was shaped as needle-like having the short axial diameter of 0.02  $\mu$  and the long axial diameter of 0.02  $\mu$ . The magnetic characteristics were the following: Saturation magnetization ( $\delta_s$ ): 135 egu/g; coercive force: 1550 (Oe); and angular ratio: 0.51.

Moreover, the oxidization resistance stability of this powder was evaluated based on the reduction ratio ( $\Delta\delta_s$ ) of the  $\delta_s$  after the powder was left untouched for 3 days in the air at 60°C and 90% RH. The result was 1.5%.

#### Comparison example 1

The same operation as described in the Operational example 1 was conducted, except that the powder was collected without providing the oxidation film process under the conditions (f) - (g).

The magnetic characteristics of the obtained magnetic iron powder were the following:

Saturation magnetization ( $\delta_s$ ): 138 egu/g; coercive force: 1520 (Oe); and angular ratio: 0.51.

Moreover, the oxidization resistance stability of this powder was evaluated based on the reduction ratio ( $\Delta\delta_s$ ) of the  $\delta_s$ . The result was 5.2%.

#### 4. Simple Explanation of the Figures

Fig. 1 is a simplified configuration diagram showing an example of the device for performing this invention.

1...High temperature dilution gas guiding pipe; 2...Transition metal carbonyl compound guiding pipe; 3...Dilution gas guiding pipe; 4...Mixing tank; 5...Mixed gas guiding pipe; 6...Nozzle opening; 7...Reaction pipe; 8...Magnetic field impressing device; 9...Pipe path; 10...Reaction pipe; 11...Low temperature dilution gas guiding pipe; 12...Oxygen guiding pipe; 13...Collection chamber

## ⑫ 公開特許公報(A) 平3-13511

⑮ Int. Cl. 9

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)1月22日

B 22 F 9/30  
1/02  
G 11 B 5/706  
H 01 F 1/09

A 7511-4K  
G 7511-4K  
7177-5D  
H 7303-5E

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 金属磁性粉の製造法

⑯ 特 願 平1-148679

⑰ 出 願 平1(1989)6月12日

⑱ 発 明 者 景 山 芳 輝 三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社四日市総合研究所内

⑱ 発 明 者 沢 田 善 秋 三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社四日市総合研究所内

⑱ 発 明 者 寺 本 正 三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社四日市総合研究所内

⑲ 出 願 人 三菱油化株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

⑲ 代 理 人 弁理士 佐藤 一雄 外2名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

金属磁性粉の製造法

## 2. 特許請求の範囲

水素、一酸化炭素、不活性ガス、またはこれらの混合物からなる希釈ガスで希釈された遷移金属カルボニル化合物を気相熱分解して該金属の磁性粉末を生成させ、次に該磁性粉末の生成する反応部から捕集部の間で、前記生成磁性粉末を酸素または不活性ガスで希釈した酸素と60℃以上の温度で接触させることにより該生成磁性粉末の表面に酸化被膜を形成させることを特徴とする、金属磁性粉の製造法。

## 3. 発明の詳細な説明

〔発明の背景〕

(産業上の利用分野)

本発明は、金属磁性粉の製造方法に関する。更

に詳しくは、本発明は磁氣的劣化に対する抵抗力が強く、発火点の高い、耐酸化性に優れた金属磁性粉末の簡便かつ経済的な製造法に関する。

(従来の技術)

近年、磁気記録媒体の磁性材料として、鉄を主成分とする強磁性金属粉末が注目され用いられるようになった。この強磁性金属粉末は、従来の酸化鉄系磁性材料と比較して保磁力、飽和磁化量に優れており、高密度記録の達成が可能であるが、他方、耐酸化性が劣るという最大の欠点を有している。

磁気記録媒体に用いられる強磁性金属粉末は比表面積が大きく化学的に極めて活性であり、大気中に取り出すと急激な酸化反応による発熱や発火が起こってしまう。

このため強磁性金属粉末を安定化させる方法として、金属粉末表面に酸化被膜を形成する方法が提案されていて、具体的には金属粉末を有機溶剤に浸漬して酸素含有不活性ガスを通して溶液中で酸化被膜を形成する方法(特開昭52-

85054号他)や、気相中で酸素含有不活性ガスを接触し酸化被膜を形成する方法(特開昭48-79153号他)等がある。

また、本発明者等は、遷移金属カルボニル化合物を不活性ガス中に希釈して気相熱分解を行なうことによる強磁性粉末の製造方法を先に提案し(特開昭63-270405号他)、得られた強磁性粉末について上記の徐酸化法により強磁性粉末の安定化を試みている。

しかしながら、これらの徐酸化方法では磁氣的に強く凝集した状態で酸化反応を行うため、酸素の金属粒子表面層への拡散が不十分で酸化反応が不均一に起こるという不都合が生じ、酸化被膜の形成反応が不十分で実用的な使用条件では経時劣化が起こるという問題を残していた。

#### (発明の概要)

##### (要 旨)

本発明者等は、以上の状況に鑑み、耐酸化性が向上した金属磁性粉の製造方法について鋭意検討の結果、本発明をなし得た。

る場合に比較して、酸素の金属粒子表面層への拡散が充分に行われ、均一な酸化被膜の形成が行われるため、極めて安定な金属磁性粉末が得られる。

また、本発明の方法によれば、金属磁性粉の酸化被膜形成が金属粉の移送過程で行われるため、徐酸化のための特別な反応器を必要とせず、また気相熱分解で用いた希釈ガスを流用できるので、希釈ガス量も軽減できることより経済的にも有利である。

#### (発明の具体的説明)

##### <金属磁性粉の生成>

本発明により表面に酸素被膜を形成すべき金属磁性粉は、例えば、既に本発明者等が出願した特開昭63-270405号、同63-270406号、同64-83605号、特願昭63-221952号、同63-284760号他に基づいて製造することができる。

具体的には、例えば、遷移金属カルボニル化合物を水素、一酸化炭素、または不活性ガスで希釈してその濃度を3体積%以下とした混合気体を、

すなわち、本発明による金属磁性粉の製造法は、水素、一酸化炭素、不活性ガス、またはこれらの混合物からなる希釈ガスで希釈された遷移金属カルボニル化合物を気相熱分解して該金属の磁性粉末を生成させ、次に該磁性粉末の生成する反応部から捕集部の間で、前記生成磁性粉末を酸素または不活性ガスで希釈した酸素と60℃以上の温度で接触させることにより該生成磁性粉末の表面に酸化被膜を形成させることを特徴とするものである。

##### (効 果)

本発明によれば、金属磁性粉上に均一な酸化被膜を形成することができ、磁気特性(飽和磁化)の経時変化が小さく、発火点の高い安定な金属磁性粉末を複雑な操作なしに、容易に得ることができる。

本発明の方法においては、金属磁性粉への酸化被膜の形成反応が金属粉の生成直後、希釈ガスに分散された状態で行われるため、捕集後金属磁性粉同志が凝集した状態で酸化被膜の形成が行われ

100ガウス以上の磁場を印加した反応系内に300℃以上で5秒以下滞留させて気相熱分解反応を行うことにより生成させることができる。

この方法により得られる金属磁性粉は、針状の超微粒子であり、たとえば長軸径0.5ミクロン以下、短軸径0.05ミクロン以下、比表面積300 $\text{m}^2/\text{g}$ 以上の金属磁性粉末である。

第1図は、本発明を実施するための装置の一例を示すものである。

第1図において、導入管1より高温の希釈ガスを、また、導入管5より低温の金属カルボニルと希釈ガスの混合気体を導入し、両者を磁場の印加されているノズル出口6の位置で接触させることにより、金属カルボニルの分解に必要な300℃以上、好ましくは400~800℃の範囲、の熱を高温側希釈ガスより瞬時に供給することができる。

この際、導入管5内での低温の金属カルボニルの分解反応による閉塞を防止する為に、導入管11より低温の希釈ガスを導入し保護する。

導入管5より導入される混合気体は、金属カルボニル化合物（導入管2より導入）と希釈ガス（導入管3より導入）とを混合室4において混合して、所定の濃度の金属カルボニル化合物混合気体として得られる。この導入管5より導入される混合気体中の遷移金属カルボニル化合物の濃度は、0.1～30体積%、好ましくは0.5～25体積%、の範囲である。この濃度が高過ぎると得られる金属粒子の粒径が大きくなり成長するので、本発明が目的とする高保磁力を有する磁性超微粉は得られず、一方、濃度が低過ぎると生産性が劣る。

この導入管5より導入される混合気体は、200℃以下、好ましくは180～300℃、の温度範囲であって、その導入量は導入管1と導入管5および導入管11との総供給量に対して1～30体積%、好ましくは3～20体積%、である。導入量が少な過ぎると生産性が劣り、一方、多過ぎると十分な反応熱が得られないので反応速度が低下し、生成金属粒子が大きくなり成長して超微粒子が得られない。また、この混合ガスの温度が高

い。

ノズル出口6の位置で接触混合されたガスは、7の反応管内で5秒以下、好ましくは2秒以下、滞留して気相分解反応を行う。

反応系への磁場の印加は、永久磁石、電磁石、ソレノイドコイル等の装置8のいずれも使用可能である。印加する磁場は、300ガウス以上、好ましくは400～1500ガウスの範囲、である。磁場を印加することで、生成する金属超微粒子の針状性を制御して、保磁力を大きくすることができる。

#### <酸化被膜の形成>

本発明による金属磁性粉の酸化被膜の形成は、前記熱分解によって生成した金属磁性粉末を管路9を経て酸化膜形成反応管10へ導入し、酸素導入管12より導入する酸素または不活性ガスで希釈した酸素と同時に接触させることによりなされる。不活性ガスとしては、窒素、ヘリウム、アルゴン等が通常使用されるが、好ましくは、安価な窒素が使用される。反応管10へ導入される金

ぎると、所望の超微粒子は得られない。

また、導入管1より導入される高温の希釈ガスは、400℃以上、好ましくは450℃以上（上限は1000℃程度）、であって、その導入量は導入管1と導入管5および導入管11との総供給量に対して96～55体積%、好ましくは92～70体積%、である。このガスの温度が低すぎたり、導入量が少ないと、十分な反応熱が得られないので反応速度が著しく低下し、金属粒子形成時の核発生量も減少するので粒径が大きくなり成長して本発明が目的とする超微粒子は得られない。

また導入管11より導入される低温の希釈ガスは、200℃以下、好ましくは100℃以下であって、その導入量は総供給量の3～15体積%、好ましくは5～10体積%である。このガス導入量が少ないと、原料金属カルボニル化合物導入管5内での分解反応による閉塞、あるいは導入管5先端での付着を防止する事ができず、長時間の安定運転が継続できない。一方、多すぎると反応温度が充分保てず、目的とする超微粒子が得られな

金属磁性粉はガス中に充分に希釈された状態にあり、捕集器に捕集された磁性粉のように粒子間が強く凝集していない。そのため、酸素の金属粒子表面層への拡散が充分、になされるので比較的高温、短時間の反応条件で安定な酸化被膜を形成することができる。

反応管10での反応温度は60℃以上、好ましくは80℃以上300℃以下、滞留時間は1秒以上、好ましくは10秒以上100秒以下である。また、酸素または不活性ガスで希釈した酸素の導入量は、反応器10内で管路9よりの希釈ガス並びに酸素導入管12よりの不活性ガスにより希釈された酸素濃度で0.01%以上5%以下、好ましくは0.05%以上2%以下である。

反応温度は60℃以下では酸化速度が遅く所望の酸化被膜を形成させるのに不適であり、300℃を越えると酸化反応が急激に促進されるためにその制御が困難となり、酸化被膜のむらを生じ易くなり品質上好ましくない。反応器の滞留時間は100秒以上では反応器容積が大きくなり過ぎ経



済的でなく、1秒以下では酸化被膜を形成する上で不充分である。

酸化膜を形成した金属粉は、捕集室13へ送って回収する。捕集した後、従来法に従い更に徐酸化を行って酸化被膜の形成を完全なものとすることもできる。

#### 実施例1

第1図に示すような反応装置において、内径27mm、長さ1mの反応管7に600ガウスの磁場を印加し、下記の(イ)～(ホ)の反応条件で $Fe(CO)_5$ の気相熱分解反応を行って鉄超微粒子を生成させ、次いで内径102mm、長さ2mの反応管10内で(ヘ)～(チ)の条件下に酸化被膜の形成を行なった。得られた金属粉は捕集部13で捕集され、60℃、4時間(ハ)の酸素濃度で保持した後、大気中に取り出した。

(イ) 管路1からの酸素導入手量

酸素：500℃、総供給量の85体積%

(ロ) 管路5からの混合気体導入手量

酸素：60℃、総供給量の8.5体積%

#### 比較例1

実施例1において(ヘ)～(チ)の条件下の酸化被膜工程を経ないで捕集した他は、実施例1と全く同様の操作を行った。

得られた磁性鉄粉の磁気特性は、飽和磁化(6s)：138emu/g、保磁力：1520(Oe)、角形比：0.51であった。

また、この粉末の耐酸化安定性は6sの低下率( $\Delta 6s$ )で評価し、5.2%であった。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明方法を実施するための装置の一例を示す概略構成図である。

1…高温の稀釈ガス導入手管、2…遷移金属カルボニ化合物導入手管、3…稀釈ガス導入手管、4…混合槽、5…混合ガス導入手管、6…ノズル出口、7…反応管、8…磁界印加装置、9…管路、10…反応管、11…低温の稀釈ガス導入手管、12…酸素導入手管、13…捕集室。

出願人代理人 佐藤 一雄

$Fe(CO)_5$ ：60℃、総供給量の

1.5体積%

(ハ) 管路11からの希釈ガス導入手量

酸素：60℃、総供給量の5体積%

(ニ) 滞留時間 0.1秒

(ホ) 反応管(7)平均温度 495℃

(ヘ) 管路12からの酸素および酸素導入手量

酸素：60℃、総供給量の4体積%

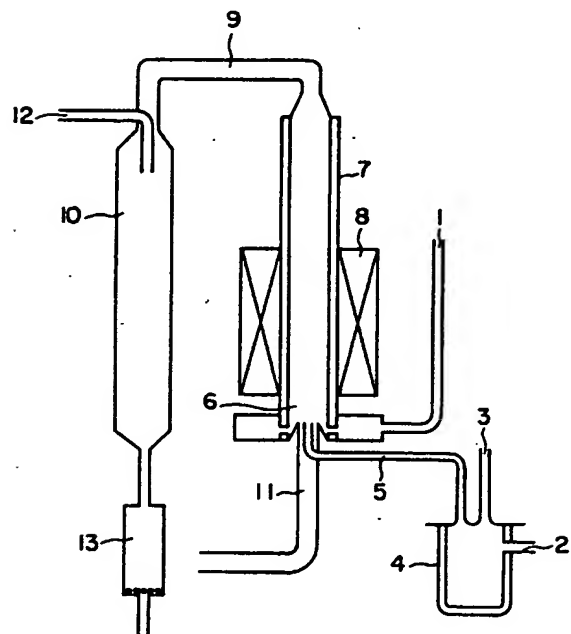
酸素：60℃、総供給量の1体積%

(ト) 滞留時間 3.2秒

(チ) 反応管(10)平均温度 180℃

得られた磁性鉄粉は、透過電子顕微鏡写真の観察により、短軸径0.02ミクロン、長軸径0.20ミクロンの針状形を呈し、磁気特性は、飽和磁化(6s)：135emu/g、保磁力：1550(Oe)、角形比：0.51であった。

また、この粉末の耐酸化安定性は空气中60℃、90%RHの条件下で3日間放置後の6sの低下率( $\Delta 6s$ )で評価し、1.5%であった。



第1図

[First Hit](#)   [Previous Doc](#)   [Next Doc](#)   [Go to Doc#](#)

End of Result Set

☐ [Generate Collection](#) [Print](#)

L2: Entry 2 of 2

File: DWPI

Jan 22, 1991

DERWENT-ACC-NO: 1991-063268

DERWENT-WEEK: 199109

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Magnetic metal powder prodn. - by vapour phase pyrolysis of transition metal carbonyl cpd., followed by contact with oxygen to form oxide coating film

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

CODE

MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO LTD

MITP

PRIORITY-DATA: 1989JP-0148679 (June 12, 1989)

[Search Selected](#)[Search ALL](#)[Clear](#)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO

PUB-DATE

LANGUAGE

PAGES

MAIN-IPC

☐[JP 03013511 A](#)

January 22, 1991

000

APPLICATION-DATA:

PUB-NO

APPL-DATE

APPL-NO

DESCRIPTOR

JP [03013511A](#)

June 12, 1989

1989JP-0148679

INT-CL (IPC): B22F 1/02; B22F 9/30; G11B 5/70; H01F 1/09

ABSTRACTED-PUB-NO: JP [03013511A](#)

BASIC-ABSTRACT:

The process comprises (i) forming a magnetic metallic powder by vapour-phase pyrolysing a carbonyl cpd. of a transition metal diluted with a gas comprising H<sub>2</sub>, CO, an inert gas, or their mixt. and (ii) bringing thus formed magnetic metallic powder into contact with an oxygen or an oxygen diluted with an inert gas at 60 deg.C or higher, between the collector portion and the reaction portion at which the powder is produced, to obtain a metallic metal powder having an oxide surface coating film.

Pref. the magnetic metallic powder may be produced specifically by effecting vapour-phase pyrolysis of a gas mixt. comprising a carbonyl cpd. of a transition metal at a concn. of 3 vol.% or less, under applied magnetic field of 100 Gauss or higher and at 300 deg.C or higher for a duration of 5 secs. or less.

USE/ADVANTAGE - Provides magnetic metallic powder which maintains stable magnetic properties for a long time, having a high flash point, and also improved in resistance against oxidn.